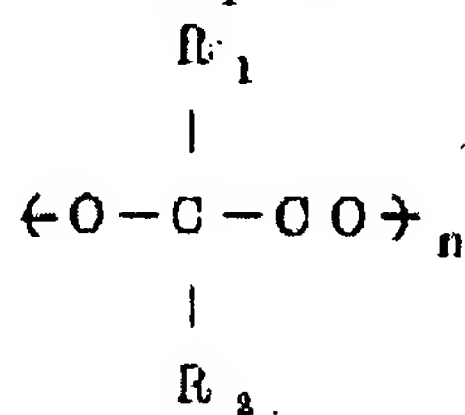


074129-0510

The present invention relates to a manufacturing method for a polylactide with improved characteristics, and specifically, relates to a method for improving the thermo stability and hydrolysis-resistant characteristic of a polylactide.

Polylactides generally have a high melting point. Highly polymerized polylactides, depending on their compositions, range from opaque crystallized polymers with high strength to soft transparent non-crystallized polymers. Their biggest disadvantage is that they lack good thermo stability and hydrolysis-resistant characteristic. The present inventors have arrived at the present invention as a result of many studies.

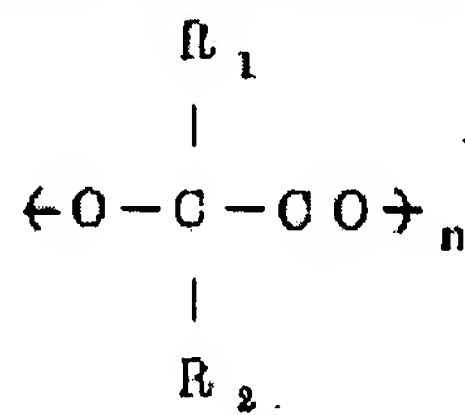
In the present invention, there is the general formula



which is a polylactide ( $R_1$  and  $R_2$  represent hydrogen or methyl), which by mixing with a polyamide, results in a polylactide having improved thermo stability and hydrolysis-resistant characteristics.

#### Claim 1

1. A stabilization method for a polylactide of the general formula of



(wherein  $R_1$  and  $R_2$  represent hydrogen or methyl), which improves its thermo stability and hydrolysis-resistant characteristics by mixing with polyamide, weight amount of which is 0.01 to 20% of the polylactide, at the final stage of the polymerization or thereafter.

25 H 61  
(25 H 62)  
(25 H 05)

特 許 公 報  
特 許 公 報

特許出願公告  
昭43-3017  
公告 昭43.2.3  
(全3頁)

ポリラクチドの安定化方法

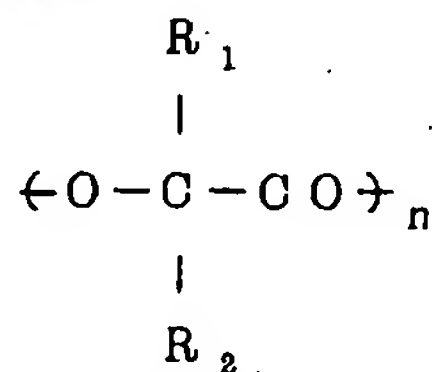
特 願 昭 39-31160  
出 願 日 昭 39.6.3  
発 明 者 中条澄  
埼玉県入間郡福岡町福岡1188  
同 小林宏臣  
埼玉県入間郡大井村大字鶴ヶ岡171  
同 鈴木重郎  
同 所  
同 徳原慎二  
同 所  
出 願 人 ダイセル株式会社  
堺市鉄砲町1  
代 表 者 山脇義男  
代 理 人 弁理士 占谷 馨

発明の詳細な説明

本発明は改良された性質を有するポリラクチドの製造方法、特にポリラクチド耐熱安定性および耐加水分解性の改良方法に関するものである。

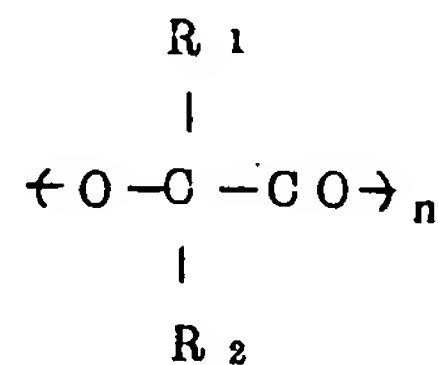
ポリラクチドは一般に高融点であり、重合度の高いものは組成により強靱かつ高強度を有する不透明な結晶性ポリマーから、柔軟な透明、非晶性ポリマーに至る種々有用な性質を示すが、その大きな欠点は耐熱安定性および耐加水分解性が劣ることである。本発明者等はその性質を改善する方法につき種々検討の結果、遂に本発明に到達したものである。

即ち本発明は一般式

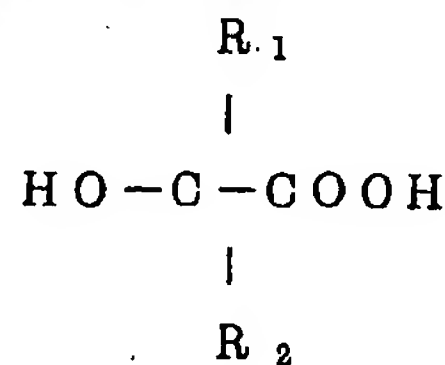


で表わされるポリラクチド(ここに $R_1$ 、 $R_2$ は水素またはメチル基)に対しポリアミドを混合することにより、ポリラクチドの耐熱安定性および耐加水分解性を改良することを特徴とするものである。

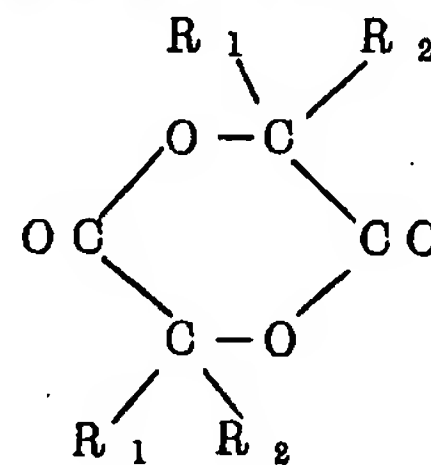
本発明で使用されるポリラクチドとは一般式



で表わされる線状高分子化合物(ここに $R_1$ 、および $R_2$ は水素またはメチル基)で一般式

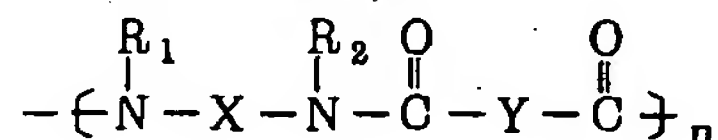


で表わされる $\alpha$ -オキシ酸の単独または2種以上の混合物の縮合重合、または一般式

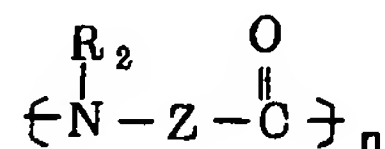


で表わされるラクチドの単独または2種以上の混合物の開環重合により製造することが出来る。

本発明に安定剤として使用されるポリアミドは普通ナイロンと呼ばれる、一般式



または



で表わされる線状高分子である。ここに $R_1$ 、 $R_2$ は水素、アルキル基またはアルコキシ基、X、Y、Z、は任意の二価の残基であるが、普通はポリメチレン基である。しかして、ポリ- $\epsilon$ -カプロアミド、ポリヘキサメチレンアジバミド、ポリヘキサメチレンセバカミドが代表的なものであるが、 $R_1$ 、 $R_2$ の種類および共縮合により融点、溶解性等の異つた種々のポリアミドを製造し得ることは周知の通りである。ポリアミドの融点は特に規制するものではないが、ポリラクチドの融点以下にある方が混合および成形の際、好都合である。

ポリアミドの融点がポリラクチドの融点以上であつても、ポリアミドの融点以上に加熱して溶融混合することも出来るし、また混合物をポリアミドの融点以上で成形することも出来るが、あまり高温で行うとポリラクチドが分解する危険性がある。一般的に230°C以下の融点を示すポリアミドが適当である。例えばポリグリコリドの場合、使用するポリアミドの融点は230°C以下、ポリグリコリド/ラクチド共重合体でラクチドのモル%が10および20の場合は、使用するポリアミドの融点はそれぞれ210°C、190°C以下であることが好ましい。

ポリアミドの量はポリラクチドに対し0.01~20重量%の範囲で使用される。0.01%以下ではほとんど安定化効果がないし20%以上では相分離等のためポリマーの性状が悪化することが多い。特に好ましいのは0.1~10重量%である。

本発明の実施に当つてはポリアミドを上記のごときポリラクチドを得る重合反応において実質的に重合反応が完結した時期以後の反応物に混合し、短時間溶融状態で攪拌して均一に混合することも出来るし、あるいは重合により収得されたポリラクチド製品に改めて添加し溶融混合することも出来る。またポリアミドの微粉末を不活性溶剤で濡らしポリラクチドにふりかけ加熱、攪拌して混合することも出来るし、ポリアミドを有機溶剤に溶解させてポリラクチドにまぜ込むことも出来る。特に好ましいのはポリアミドとポリラクチドの両者を同時に共通溶剤に溶解させて後、両者を再沈させて混合する方法でこれにより非常に均一にポリアミドをポリラクチド中に分散させることが出来る。

なおポリアミドを上記のごときポリラクチドを得る重合反応においてその初期から仕込むと、生成ポリマーが黄褐色に着色するので不可であり、反応中に直接添加する場合は上記のごとき実質的に重合反応が完結した時期以後、一般に重合終了の30分前以後の適当な時期に混合することが必要である。

ポリアミドをポリオキシメチレンの耐熱安定剤として使用することは公知の事実であるが、従来ポリラクチドの安定剤として使用する例は全く認められない。本発明者等の研究によるとポリオキシメチレンとポリラクチドの熱分解は酸素感受性、分解による重量減少、粘度低下等の点で機構的に著しく異つており、一方から他方の挙動を類推することは全く不可能である。またポリアミドをポ

リラクチドの耐加水分解性向上に使用するに至つては従来全く類例を見ない。

実施例中の耐熱試験は次のごとくして行つた。即ち、粉末または微粒子状の試料を空气中で210°C、40分加熱し、加熱前後の粘度数を測定する。この際の粘度数低下の程度を耐熱安定性の尺度とした。なおポリラクチドの場合はポリオキシメチレンと異なり、この耐熱試験時の重量減率は非常に少くほとんど1%以下であり、重量減率を耐熱安定性の尺度とすることは出来ない。また、窒素中でも耐熱試験を行つたが空气中に比し粘度数低下がやや小さい程度で本質的にはほとんど差はなかつた。ここに粘度数はポリマーの0.5g/100ml溶液の粘度を30°Cで測定することにより次式から求められるがこれの大小はポリマーの重合度の大小に相当するものと考えられる。

$$\text{粘度数} = (r - 1) / C$$

$$r = \frac{\text{溶液粘度}}{\text{溶媒粘度}}$$

$$C : \text{濃度} (0.5 \text{ g} / 100 \text{ ml})$$

実施例中の耐加水分解性試験は次のごとくして行つた。即ち粉末または微粒子状の試料0.75gを100mlの沸騰蒸留水中に浸漬し、4時間、加水分解させる。この際の重量減率および残存ポリマーの粘度数を測定して耐加水分解性の尺度とした。

次に本発明の実施例を示すがこれは本発明を説明するものであつて、これを限定するものでないことは勿論である。

#### 実施例 1

融点229°C、粘度数0.90(フェノールトリクロルフエノールの10:7(重量比)の割合の混合溶剤に190°C、10分間溶解させてから30°Cで測定)のポリグリコリドの粉末1.000gとナイロンCM1001B(東洋レーヨン製一般成形用ナイロン6、分子量約10000)の粉末0.050gをガンマ・ブチロラクトン30mlに浸漬し、190°C、10分間加熱して溶解させた。室温に冷却して生じた固形分をアセトン洗浄を繰返してから、恒量になるまで減圧乾燥した。得られたポリマー混合物は1.038gでこの操作ではほとんど重量損失がないことがわかる。この混合物の粘度数は0.85であり耐熱性試験後の粘度数は1.30と、元に比しかえつて増大していた。また耐加水分解性試験の際の重量減率は14.0%で残存ポリマーの粘度数は0.21であつた。これ

に対しナイロンCM1001Bを加えないポリグリコリドの耐熱性試験後の粘度数は0.30で耐加水分解性試験時の重量減率は34.2%、残存ポリマーの粘度数は0.09であつた。なおナイロンCM1001Bの粉末を最初から、グリコリドに対し5重量%加え三弗化アンチモン触媒0.03重量%真空中で190°C、5時間重合させると生成ポリマーの粘度数は0.50で、全体が黒褐色となつた。

#### ※実施例 2-6

本実施例は、ポリアミド添加量の影響を調べたものである。粘度数0.72のポリグリコリドを用い、ナイロンCM1001Bの添加量を種々変更させた以外は実施例-1と全く同様にしてポリアミドを混合した。結果を下表に示した。表中の重量減率が20%になる温度は空気中での熱天秤分解曲線から求めた値である。なおこの際の昇温速度は毎分5°Cであつた。

No.	ナイロンCM1001B 添 加 量 (g)	耐 熱 試 験 後 粘 度 数	重量減率20% になる温度(°C)	耐加水分解性試験後	
				重量減率(%)	粘 度 数
2	0.005	0.70	329	14.6	0.20
3	0.030	0.76	336	12.3	0.22
4	0.060	0.78	338	12.0	0.23
5	0.100	0.80	338	11.4	0.25
6	未 処 理	0.32	310	33.7	0.09

#### 実施例 7

融点200°C、粘度数0.82のグリコリド/ラクチド(85/15モル%)共重合物の粉末1.000gとナイロンCM4001(東洋レーヨン製アルコール可溶性共重合ポリアミド)0.030gを用いた以外は実施例1と同様にしてポリアミドの添加処理を行つた。得られた混合物は1.012gでその粘度数は0.70、耐熱性試験後の粘度数は0.66であつた。また耐加水分解性試験時の重量減率は18.4%で残存ポリマーの粘度数は0.18であつた。これに対し未処理ポリマーの耐熱性試験後の粘度数は0.33で耐加水分解性試験後の重量減率は38.4%、残存ポリマーの粘度数は0.08であつた。

#### 実施例 8

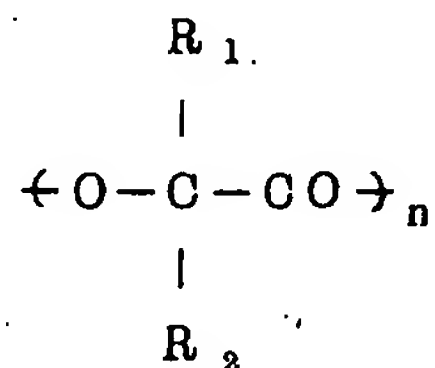
粘度数1.04のポリグリコリドを10~20メッシュに粉碎し、Ultramid IC(BASF社製アルコール可溶性共重合ポリアミド)0.020gをメタノールに溶解させてこのポリグリコリド1.600gにまぜ込み、室温で減圧乾燥して充分アルコールを追出した。この混合物の耐熱試験後の粘度数は0.72、耐加水分解性試験後の重量減率は19.0%、粘度数は0.17であつた。

#### 実施例 9

粘度数1.25のポリグリコリドの粉末2.600gとナイロンCM1001Bの粉末0.070gをよく混合し、245°Cで熔融させ、3分間攪拌混合後、急冷して混合試料を作製した。この際、粘度数は0.90に低下していた。その耐熱性試験後の粘度数は0.78で、耐加水分解性試験後の重量減率は16.6%、粘度数は0.18であつた。これに対し元のポリマー粉末を245°Cで3分間熔融攪拌した際の粘度数は0.52で、耐熱試験後の粘度数は0.29、耐加水分解性試験後の重量減率は32.6%、粘度数は0.09であつた。

#### 特許請求の範囲

##### 1 一般式



で表わされるポリラクチド(ここに $R_1$ 、 $R_2$ は水素またはメチル基)に対し重合末期以後にポリアミドをポリラクチドに対し0.01~20重量%の割合で混合してポリラクチドの耐熱安定性および耐加水分解性を向上せしめることを特徴とするポリラクチドの安定化方法。